

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 4 月 26 日 (26.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/29913 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 4/02, 4/04, 4/38, 4/48, 4/58,  
10/40, C23C 14/02, 14/14, 16/02, 16/24

阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会  
社内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/07299

(74) 代理人: 目次 誠 外(METSUGI, Makoto et al.); 〒  
540-0012 大阪府大阪市中央区谷町1丁目6番5号 西村  
ビル Osaka (JP).

(22) 国際出願日: 2000 年 10 月 20 日 (20.10.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,  
IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,  
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL,  
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願平 11-301679  
1999 年 10 月 22 日 (22.10.1999) JP  
特願平 2000-3644 2000 年 1 月 12 日 (12.01.2000) JP

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,  
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: および

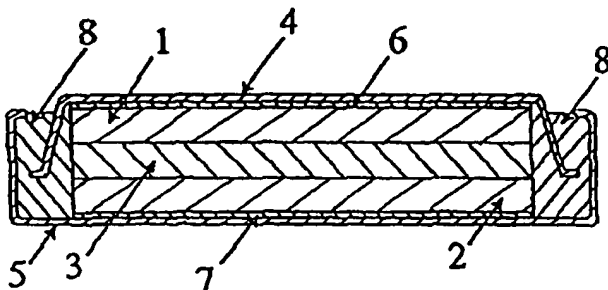
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 島 正樹  
(SHIMA, Masaki) [JP/JP]. 八木弘雅 (YAGI, Hiromasa)  
[JP/JP]. 樽井久樹 (TARUI, Hisaki) [JP/JP]. 池田博昭  
(IKEDA, Hiroaki) [JP/JP]. 藤本正久 (FUJIMOTO,  
Masahisa) [JP/JP]. 藤谷 伸 (FUJITANI, Shin) [JP/JP].  
堂本洋一 (DOMOTO, Yoichi) [JP/JP]; 〒570-8677 大

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MATERIAL FOR ELECTRODE FOR LITHIUM CELL

(54) 発明の名称: リチウム電池用電極材料の製造方法



(57) Abstract: A method for producing an elec-  
trode for a lithium cell, characterized in that a non-  
crystalline silicon thin film is deposited on a sub-  
strate and is used as an active material.

(57) 要約:

基板上に非結晶シリコン薄膜を堆積させ、該非結晶シリコン薄膜を活  
物質として用いることを特徴するリチウム電池用電極の製造方法。

WO 01/29913 A1

## 明 細 書

## リチウム電池用電極材料の製造方法

## 5 技術分野

本発明は、リチウム電池用電極材料及びリチウム電池用電極の製造方法並びに該製造方法により得られる電極材料及び電極を用いたリチウム電池及びリチウム二次電池の製造方法に関するものである。

## 10 背景技術

近年、研究開発が盛んに行われているリチウム二次電池は、用いられる電極により充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。このことから、電極活物質を改善することにより、電池特性の向上が図られている。

- 15 負極活物質としてリチウム金属を用いると、重量当り及び体積当りともに高いエネルギー密度の電池を構成することができるが、負極上において充電時にリチウムがデンドライト状に析出し、内部短絡を引き起こすという問題があった。

- これに対し、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などを電極として用いるリチウム二次電池が報告されている（Solid State Ionics, 113-115, p57(1998)）。これらのうち、特にシリコンは理論容量が大きく、高い容量を示す電池用負極として有望であり、これを負極とする種々の二次電池が提案されている（特開平 10-255768号公報）。しかしながら、この種の合金負極は、電  
25 極活物質である合金自体が充放電により微粉化し集電特性が悪化することから、十分なサイクル特性は得られていない。

## 発明の開示

本発明の目的は、新規なリチウム電池用電極材料及びリチウム電池用電極の製造方法並びに該製造方法により得られる電極材料及び電極を用いたリチウム電池及びリチウム二次電池の製造方法を提供することにある。

以下、各請求項に記載の発明について説明するが、複数の請求項に共通する事項については、「本発明」として説明する。

本発明の第1の局面は、基板上に微結晶シリコン薄膜などの非結晶シリコン薄膜を堆積させ、該微結晶シリコン薄膜などの非結晶シリコン薄膜を活物質として用いることを特徴とするリチウム電池用電極材料の製造方法である。

一般に、シリコンは、結晶性の違いにより、非晶質シリコン、微結晶シリコン、多結晶シリコン、及び単結晶シリコンに大別される。本発明における「非結晶シリコン」は、多結晶シリコン及び単結晶シリコンを除く、非晶質シリコン及び微結晶シリコンを意味し、mmオーダーの長距離秩序がなく、 $\mu\text{m}$ オーダー以下の短距離秩序を持つ構造のシリコンである。非晶質シリコンは、後述するラマン分光分析において結晶領域に対応する $520\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークが実質的に検出されないものである。微結晶シリコンは、ラマン分光分析において、結晶領域に対応する $520\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークと、非晶質領域に対応する $480\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークの両方が実質的に検出されるものである。従って、微結晶シリコンは結晶領域と非晶質領域とから実質的に構成される。多結晶シリコン及び単結晶シリコンは、ラマン分光分析において、非晶質領域に対応する $480\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークが実質的に検出されない。

本発明において、微結晶シリコン薄膜中の結晶領域のサイズは、X線回折スペクトルとScherrerの式から算出される結晶粒径として

0.5 nm以上であることが好ましい。

X線回折スペクトルとScherrerの式から結晶粒径を算出する方法は、薄膜ハンドブック（第1版、日本学術振興会薄膜第131委員会編、株式会社オーム社発行）の第375頁に記載されている。

5 上記結晶粒径としては、上述のように0.5 nm以上であることが好ましく、さらに好ましくは1 nm以上である。最小サイズの結晶領域としては、一次元方向に3原子程度の大きさとなる三次元の領域、すなわち27個程度の原子からなる三次元の領域において各原子が規則的に整列した結晶領域が例示される。

10 上記X線回折スペクトルとScherrerの式から算出される結晶粒径は、例えば透過型電子顕微鏡で観察される結晶粒径とは必ずしも一致しない。また、特定方向、例えば厚み方向に長く延びた結晶領域であってもよい。この場合、例えば厚み方向の長さが10  $\mu$ m程度のものであってもよい。

15 本発明において、微結晶シリコン薄膜のラマン分光分析における520  $\text{cm}^{-1}$ 近傍のピーク強度に対する480  $\text{cm}^{-1}$ 近傍のピーク強度比(480  $\text{cm}^{-1}$ 近傍/520  $\text{cm}^{-1}$ 近傍)が0.05以上であることが好ましい。

上記ピーク強度比は、さらに好ましくは0.1以上である。上記ピーク強度比の上限値は特に設定されるものではなく、非晶質領域に対応する480  $\text{cm}^{-1}$ 近傍のピークが実質的に検出されればよい。なお、非晶質領域に対応する480  $\text{cm}^{-1}$ 近傍のピークは、10  $\text{cm}^{-1}$ 程度シフトすることが知られている。また、結晶領域に対応する520  $\text{cm}^{-1}$ 近傍のピークは、5  $\text{cm}^{-1}$ 程度シフトすることが知られている。なお、480  $\text{cm}^{-1}$ 近傍のピークは、ブロードなピークであるので、520  $\text{cm}^{-1}$ 近傍までピークの裾が広がる場合がある。この場合、ピークの広がり部

分を差し引くことなく、 $520\text{ cm}^{-1}$  近傍のピークの高さをピーク強度として、上記ピーク強度比を算出している。

本発明において、非結晶シリコン薄膜を堆積する方法としては、CVD法、スパッタリング法、溶射法、または真空蒸着法が挙げられる。

- 5 第1の局面に従う具体的な製造方法の一つは、気相からシリコン原子を含む原料ガスまたはシリコン原子を含む原料パウダーを供給して基板上に非結晶シリコン薄膜を堆積させ、該非結晶シリコン薄膜を活物質として用いることを特徴としている。

- 非結晶シリコン薄膜を堆積させる際、原料ガスまたは原料パウダーとともに水素ガスを供給してもよい。この場合、非結晶シリコン薄膜は、  
10 水素を含んでいてもよい。

非結晶シリコン薄膜が水素を含む場合、薄膜中の水素濃度は、例えば0.001原子%以上である。水素濃度は、二次イオン質量分析(SIMS)により測定することが出来る。

- 15 第1の局面に従う製造方法の一例は、密閉されたチャンバー内の気圧を1Pa以下の高真空に排気した後、SiH結合を有する原料ガスをキャリアガスである水素ガスによりチャンバー内に導入し、高周波により励起されたグロー放電により原料ガスを分解して基板上に非結晶シリコン薄膜を堆積させ、該非結晶シリコン薄膜を活物質として用いることを特徴とする製造方法である。  
20

- 第1の局面に従う製造方法の他の例は、密閉されたチャンバー内の気圧を1Pa以下の高真空に排気した後、アルゴン(Ar)ガスを前記チャンバー内に導入し、高周波により励起されたグロー放電により、シリコン(Si)ターゲットをスパッタリングし、基板上に非結晶シリコン  
25 薄膜を堆積させ、該非結晶シリコン薄膜を活物質として用いることを特徴とする製造方法である。

第1の局面に従う製造方法のさらに他の例は、密閉されたチャンバー内の気圧を1 Pa以下の高真空中に排気した後、シリコン(Si)ターゲットを電子ビームにより熔融し、蒸発させて、基板上に非結晶シリコン薄膜を堆積させ、該非結晶シリコン薄膜を活物質として用いることを特徴とする製造方法である。

上記の各製造方法において、基板は、加熱された基板であってもよい。また、本発明の製造方法においては、基板上に非結晶シリコン薄膜を堆積させる前に、基板表面に対してプラズマ照射またはイオン照射による前処理を施してもよい。このような前処理により、基板とシリコン薄膜との密着性を高めることができる。

プラズマ照射としては、例えば水素プラズマ照射またはアルゴンプラズマ照射が挙げられる。イオン照射としては、例えば水素イオン照射またはアルゴンイオン照射が挙げられる。

本発明の電極材料は、リチウム電池用負極材料、特にリチウム二次電池用負極材料として用いることができるものである。

本発明において、基板は、集電体であることが好ましい。また、この場合、集電体の上に密着性を高めるための中間層を形成した後、該中間層の上に非結晶シリコン薄膜を形成してもよい。

本発明の第2の局面は、気相から原料を供給して薄膜を形成する方法を用いて、集電体上にリチウムと合金化する活物質からなる活物質薄膜を堆積させることを特徴とするリチウム電池用電極の製造方法である。

活物質薄膜を堆積させる方法としては、CVD法、スパッタリング法、溶射法、または真空蒸着法が挙げられる。

活物質薄膜は、例えば、リチウムと化合物もしくは固溶体を形成する周期律表 IIB 族、IIIB 族、IVB 族及びVB 族の元素、並びに周期律表 4 周期、5 周期及び6 周期の遷移金属元素の酸化物及び硫化物から選ば

れる少なくとも1種の材料から構成される。

本発明において、リチウムと化合物もしくは固溶体を形成する周期律表 IIB 族、IIIB 族、IVB 族及びVB 族の元素としては、炭素、アルミニウム、シリコン、リン、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、カドミウム、インジウム、錫、アンチモン、水銀、タリウム、鉛、及びビスマスが挙げられる。また、周期律表4周期、5周期及び6周期の遷移金属は、具体的には、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガ  
5     ン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、ランタノイド系元素、ハフニウム、タンタル、  
10     タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、及び水銀である。

上記の元素の中でも特に、炭素、シリコン、ゲルマニウム、錫、鉛、アルミニウム、インジウム、亜鉛、カドミウム、ビスマス、及び水銀から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、これらの中でも特に  
15     シリコンまたはゲルマニウムが好ましい。

第2の局面における活物質薄膜は、非結晶薄膜であることが好ましい。好ましい非結晶薄膜の具体例としては、非結晶シリコン薄膜、微結晶シリコン薄膜、非晶質シリコン薄膜、非結晶ゲルマニウム薄膜、微結晶ゲルマニウム薄膜、非晶質ゲルマニウム薄膜、非結晶シリコンゲルマニウム合金薄膜、微結晶シリコンゲルマニウム合金薄膜及び非晶質シリコンゲルマニウム合金薄膜が挙げられる。  
20

第2の局面においても、集電体上に活物質薄膜を堆積させる前に、集電体表面に対して、プラズマ照射またはイオン照射による前処理を施してもよい。プラズマ照射としては、水素プラズマ照射またはアルゴンプラズマ照射が挙げられ、イオン照射としては、水素イオン照射またはア  
25

ルゴンイオン照射が挙げられる。

また、第2の局面における活物質薄膜は、その厚み方向に組成の傾斜構造を有していてもよい。

上記傾斜構造は、活物質薄膜の堆積と同時に形成されてもよい。

- 5     上記傾斜構造の一例としては、活物質薄膜中に拡散した集電体成分の含有量の変化による傾斜構造であってもよい。具体的には、集電体成分が活物質薄膜中に拡散することにより、集電体近傍で集電体成分の濃度が高く、活物質薄膜の表面に近づくにつれて集電体成分の濃度が低くなるような傾斜構造を有していてもよい。このような傾斜構造を有する集
- 10    電体成分の拡散領域が形成されることにより、集電体に対する活物質薄膜の密着性を高めることができる。この場合、活物質薄膜中に拡散した集電体成分がリチウムと合金化しない金属成分であるとき、リチウムを吸蔵放出する際の、活物質薄膜の膨張・収縮が相対的に小さくなる。このため、活物質薄膜の膨張・収縮に伴う応力が集電体との界面近傍で小
- 15    さくなるため、体積の膨張・収縮による活物質薄膜の集電体からの剥離を防止することができる。

また、第2の局面においても、集電体の上に密着性を高めるための中間層を形成した後、該中間層の上に活物質薄膜を形成してもよい。

- 20    中間層を形成する方法としては、気相から原料を供給して薄膜を形成する方法を用いてもよい。具体的には、CVD法、スパッタリング法、溶射法、または真空蒸着法により中間層を形成してもよい。

また、上記活物質薄膜中の組成の傾斜構造は、中間層の成分が活物質薄膜中に拡散することにより形成された傾斜構造であってもよい。

- 25    本発明における集電体としては、例えば、銅、鉄、ニッケル、ステンレス、モリブデン、タングステン、タンタルまたは炭素から形成された集電体を用いることができる。



本発明における集電体の厚みは、特に制限されるものではないが、50  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい、さらには20  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

5 本発明における集電体の表面には、微細な凹凸が形成されていることが好ましい。具体的には、集電体の表面粗さ $R_a$ が、0.01~1  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。集電体の表面粗さ $R_a$ は日本工業規格（JIS B 0601-1994）に定められており、例えば表面粗さ計により測定することができる。

10 第2の局面に従う電極も、リチウム電池用負極、特にリチウム二次電池用負極として用いることができるものである。

本発明の第3の局面は、結晶領域と、該結晶領域と同種の材料または異なる材料からなる非晶質領域とから実質的に構成され、かつリチウムを吸蔵・放出する薄膜を基板上に堆積させ、該薄膜を活物質として用いることを特徴とするリチウム電池用電極材料の製造方法である。

15 第3の局面の具体的な製造方法の一つは、気相から薄膜の構成原子を含む原料ガスまたは薄膜の構成原子を含む原料パウダーを供給して基板上に薄膜を堆積させ、該薄膜を活物質として用いることを特徴としている。

20 第3の局面においても、原料ガスまたは原料パウダーとともに水素ガスを供給して、薄膜を堆積させてもよい。

薄膜の堆積方法は、第1の局面及び第2の局面と同様の方法を用いることができる。

25 第3の局面においては、結晶領域の周りに、非晶質領域が配置していることが好ましい。また、結晶領域は微小な結晶粒から構成されていることが好ましい。

第3の局面の薄膜において、結晶領域及び／または非晶質領域は、上

記第 2 の局面と同様の材料から構成されたものであってもよい。また、第 3 の局面においても、第 1 の局面及び第 2 の局面と同様に、基板上に薄膜を堆積させる前に、前処理を施してもよい。

第 3 の局面における集電体は、第 2 の局面における集電体と同様のものを用いることができる。

また、第 3 の局面においても、第 1 の局面及び第 2 の局面と同様に、集電体の上に密着性を高めるための中間層を形成した後、該中間層の上に薄膜を形成してもよい。

本発明のリチウム電池の製造方法は、上記第 1 の局面、第 2 の局面または第 3 の局面で製造された電極材料または電極を、負極材料または負極として用い、リチウム電池を製造することを特徴としている。

本発明のリチウム二次電池の製造方法は、上記第 1 の局面、第 2 の局面または第 3 の局面において製造された電極材料または電極を、負極材料または負極として用い、リチウム二次電池を製造することを特徴としている。

本発明において、集電体及び基板の表面粗さ  $R_a$  のさらに好ましい範囲は、 $0.05 \sim 0.5 \mu m$  である。本発明における電極活物質、すなわち非結晶シリコン薄膜などの活物質薄膜には、不純物がドーピングされていてもよい。このような不純物としては、例えば、リン、アルミニウム、ヒ素、アンチモン、ホウ素、ガリウム、インジウム等の周期律表 IIIB 族、IVB 族、VB 族の元素を挙げることができる。

また、本発明における活物質薄膜は、複数の層を積層して形成されていてもよい。積層された各層においては、組成、結晶性、不純物濃度、水素濃度等が異なってもよい。また、上述のように、薄膜の厚み方向に傾斜構造を有するものであってもよい。例えば、組成、結晶性、不純物濃度、水素濃度等を厚み方向に変化させた傾斜構造とすることがで

きる。

また、本発明の活物質薄膜の厚みは特に限定されるものではないが、例えば  $20\ \mu\text{m}$  以下の厚みとすることができる。また、高い充放電容量を得るためには、厚みは  $1\ \mu\text{m}$  以上であることが好ましい。

5 本発明においては、上述のように、集電体もしくは基板と、薄膜との密着性を向上させるため、集電体もしくは基板と、薄膜との間に中間層を設けてもよい。このような中間層の材料としては、集電体材料もしくは基板材料及び活物質材料との間で合金を形成するような物質が好ましく用いられる。

10 本発明において、「リチウム電池」の言葉は、リチウム一次電池及びリチウム二次電池を含んでいる。従って、本発明の電極活物質は、リチウム一次電池用及びリチウム二次電池用として用いることができる。

本発明のリチウム二次電池に用いる電解質の溶媒は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブ

15 チレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒や、 $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、酢酸メチル等の鎖状エステル等

20 との混合溶媒も例示される。また、電解質の溶質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$  など及びそれらの混合物が例示される。

25 さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状

ポリマー電解質や、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ などの無機固体電解質が例示される。本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶媒としての $\text{Li}$ 化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

本発明のリチウム二次電池の正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 $\text{MnO}_2$ などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

本発明の電極活物質は、リチウム以外の、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属や、マグネシウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属を吸蔵・放出する電極活物質を用いる非水電解質電池及び非水電解質二次電池の電極活物質としても用いることができると考えられる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例において作製したリチウム二次電池を示す断面模式図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

## 5 (実験1)

### [負極の作製]

基板として圧延銅箔（厚み $18\mu\text{m}$ ）を用い、原料ガスとしてシラン（ $\text{SiH}_4$ ）を用い、キャリアガスとして水素ガスを用いて、CVD法により銅箔の上に微結晶シリコン薄膜を形成した。具体的には、反応室中のヒーターの上に基板としての銅箔を設置し、真空排気装置により、反応室中の圧力を $1\text{Pa}$ 以下まで排気した。その後、原料ガスであるシラン（ $\text{SiH}_4$ ）及びキャリアガスである水素（ $\text{H}_2$ ）ガスを、原料ガス導入ポートから導入し、ヒーターで基板を $180^\circ\text{C}$ まで加熱した。真空排気装置により、真空度を反応圧力になるように調整し、高周波電源で高周波を励起し、その高周波を電極より導入してグロー放電を誘起した。詳細な薄膜形成条件を表1に示す。なお、表1における流量の単位 $\text{sccm}$ は、 $0^\circ\text{C}$ 、 $1\text{気圧}$ （ $101.33\text{kPa}$ ）の1分間当りの体積流量（ $\text{cm}^3/\text{分}$ ）であり、Standard Cubic Centimeters Per Minuteの略である。

20

表1

	成 膜 時
原料ガス（ $\text{SiH}_4$ ）流量	$10\text{sccm}$
キャリアガス（ $\text{H}_2$ ）流量	$200\text{sccm}$
基板温度	$180^\circ\text{C}$
反応圧力	$40\text{Pa}$
高周波電力	$555\text{W}$

微結晶シリコン薄膜の膜厚が約  $10\ \mu\text{m}$  になるまで上記条件で堆積させた。得られた薄膜は非結晶の範疇に入る微結晶シリコンからなるシリコン薄膜であった。この薄膜を電子顕微鏡で観察したところ、微小な結晶粒からなる結晶領域のまわりに非晶質領域が配置していることが確認された。得られたサンプルを直径  $17\text{mm}$  となるように打ち抜き、電極 a 1 を得た。

次に、表 2 に示す薄膜形成条件でスパッタリング法により微結晶シリコン薄膜を膜厚が約  $10\ \mu\text{m}$  となるまで上記と同様に圧延銅箔の上に堆積させた。得られたサンプルを上記と同様にして打ち抜き、電極 a 2 を得た。

表 2

	成 膜 時
スパッタガス (Ar) 流量	50 s c c m
キャリアガス ( $\text{H}_2$ ) 流量	200 s c c m
基板温度	200 $^{\circ}\text{C}$
反応圧力	10 Pa
高周波電力	800 W

次に、表 3 に示す薄膜形成条件で、溶射法により上記と同様に圧延銅箔の上に微結晶シリコン薄膜を膜厚が約  $10\ \mu\text{m}$  となるまで堆積させた。得られたサンプルを上記と同様にして打ち抜き、電極 a 3 を得た。なお、表 3 において単位 s l m は、 $0^{\circ}\text{C}$ 、1 気圧 ( $101.33\text{kPa}$ ) での体積流量 ( $1/\text{分}$ 、 $1\text{l}/\text{分}=1000\text{cm}^3/\text{分}$ ) のことであり、Standard Liter Per Minute の頭文字をとったものである。

表 3

	成 膜 時
原料 S i パウダー	粒径 $5\ \mu\text{m}$
キャリアガス (Ar) 流量	$10\ \text{s l m}$
キャリアガス ( $\text{H}_2$ ) 流量	$20\ \text{s l m}$
基板温度	室 温
反応圧力	$2 \times 10^{-4}\ \text{Pa}$
高周波電力	$10\ \text{kW}$

次に、真空蒸着法により上記と同様に圧延銅箔上に微結晶シリコン薄膜を膜厚が約  $10\ \mu\text{m}$  となるまで堆積させた。真空蒸着法の薄膜形成条件は、ガス導入：なし、基板温度：加熱なし（約  $40^\circ\text{C}$ ）、蒸着速度  $1\ \text{nm/秒}$ （ $10\ \text{\AA/秒}$ ）で電子ビーム（EB）蒸着により蒸着した。得られたサンプルを上記と同様にして打ち抜き、電極 a 4 を得た。

また、比較のため、市販の単結晶シリコン粉末（粒子径  $10\ \mu\text{m}$ ）が 90 重量部、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレンが 10 重量部となるように混合し、これを直径  $17\ \text{mm}$  の金型でプレスし加圧成形して、ペレット状の電極 b 1 を得た。

#### 〔正極の作製〕

出発原料として、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  及び  $\text{CoCO}_3$  を用いて、Li : Co の原子比が 1 : 1 となるように秤量して乳鉢で混合し、これを直径  $17\ \text{mm}$  の金型でプレスし加圧成形した後、空気中において  $800^\circ\text{C}$  で 24 時間焼成し、 $\text{LiCoO}_2$  の焼成体を得た。これを乳鉢で平均粒子径  $20\ \mu\text{m}$  となるまで粉砕した。

得られた  $\text{LiCoO}_2$  粉末が 80 重量部、導電材としてのアセチレンブラックが 10 重量部、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレンが 10 重量部となるように混合し、直径  $17\ \text{mm}$  の金型でプレスし加圧成

形して、ペレット状の正極を作製した。

〔電解液の作製〕

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、  
LiPF<sub>6</sub>を1モル／リットル溶解して電解液を作製し、これを以下の  
5 電池の作製において用いた。

〔電池の作製〕

上記の電極a 1、a 2、a 3、a 4及びb 1を負極として用い、上記  
正極及び電解液を用いて、扁平形リチウム二次電池を作製した。

図1は、作製したリチウム二次電池の断面模式図であり、正極1、負  
10 極2、セパレーター3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電  
体7及びポリプロピレン製の絶縁パッキング8などからなる。

正極1及び負極2は、セパレーター3を介して対向している。これら  
は正極缶4及び負極缶5が形成する電池ケース内に収納されている。正  
極1は、正極集電体6を介して正極缶4に接続され、負極2は負極集電  
15 体7を介して負極缶5に接続され、二次電池としての充電及び放電が可  
能な構造となっている。

電極a 1を負極として用いたものを電池A 1とし、電極a 2を負極と  
して用いたものを電池A 2とし、電極a 3を負極として用いたものを電  
池A 3とし、電極a 4を負極として用いたものを電池A 4とし、電極b  
20 1を負極として用いたものを電池B 1とした。

〔充放電サイクル寿命特性の測定〕

25℃において電流値100μAで負極容量が2000mAh/gと  
なるまで充電した後放電し、これを1サイクルの充放電とし、各電池に  
ついて50サイクル目の容量維持率を測定した。なお、2000mAh  
25 /gまで充電されなかった電池B 1については、4.2Vまで充電し、  
その後放電してサイクル試験を行った。結果を表4に示す。



表 4

電池	負極活物質	50 $\mu$ m目の容量維持率
A 1	CVD法作製微結晶シリコン	85%
A 2	スパッタ法作製微結晶シリコン	78%
A 3	溶射法作製微結晶シリコン	43%
A 4	真空蒸着法作製微結晶シリコン	50%
B 1	シリコン粉末	5%

表 4 に示す結果から明らかなように、本発明に従い製造された電池 A 1、A 2、A 3、及び A 4 は、比較の電池 B 1 に比べ、著しく高い容量維持率を示している。

また、電池 A 1、A 2 で用いた電極におけるシリコン薄膜中への銅原子の拡散を SIMS により測定した結果、界面より 1  $\mu$ m 程度はなれた薄膜内部においても数%程度の濃度で銅原子が拡散していることが確認された。

10 以上のように、本発明の製造方法に従い得られた微結晶シリコン薄膜を負極活物質として用いることにより、リチウム二次電池の充放電サイクル特性が著しく改善されている。この理由について詳細は明らかではないが、微結晶シリコン薄膜中の非晶質領域が、リチウムを吸蔵・放出する際の膨張収縮を緩和するため、負極活物質の微粉化を抑制することができ、さらに、傾斜構造による高い密着性が集電特性の悪化を抑制し

15 ているものと推測される。

#### (実験 2)

微結晶シリコン薄膜を形成する前に、基板表面、すなわち銅箔表面に対してプラズマ照射またはイオン照射による前処理を行い、前処理の効果について検討した。なお、基板としては、実験 1 で用いたのと同様の

20

圧延銅箔を用いた。

〔プラズマ照射による前処理〕

実験 1 の電極 a 1 の作製の場合と同様にして、反応室中のヒーターの  
上に基板としての銅箔を設置し、真空排気装置により、反応室中の圧力  
5 を 1 P a 以下まで排気した。次に、水素 (H<sub>2</sub>) ガスを 2 0 0 s c c m と  
なるように反応室内に導入し、ヒーターで基板を 1 8 0 °C まで加熱し、  
高周波電力 5 5 5 W の条件で水素プラズマを発生させ、これを銅箔に 1  
0 分間照射した。その後、実験 1 の電極 a 1 と同様に、C V D 法により  
微結晶シリコン薄膜を膜厚が約 1 0 μ m になるまで堆積させた。得られ  
10 たサンプルを上記実験 1 と同様にして打ち抜き、電極 a 5 を得た。

〔イオン照射による前処理〕

上記のプラズマ照射による前処理と同様の反応室内において、導入ガ  
スとしてアルゴン (A r ) ガスを 2 0 0 s c c m、及び水素 (H<sub>2</sub>) ガ  
スを 2 0 0 s c c m の流量で反応室内に導入し、プラズマを発生させる  
15 ための高周波電源とは別に高周波電源を設け、この電源から基板に高周  
波電力を印加することにより、基板にバイアス電圧 − 5 0 V を発生させ、  
基板温度 1 8 0 °C、高周波電力 5 5 5 W の条件でプラズマを発生させる  
ことにより、銅箔に対してイオンを照射し、1 0 分間前処理した。その  
後、実験 1 の電極 a 1 と同様に、C V D 法により、微結晶シリコン薄膜  
20 を膜厚が約 1 0 μ m になるまで堆積させた。得られたサンプルを実験 1  
と同様にして打ち抜き、電極 a 6 を得た。

得られた電極 a 5、電極 a 6、及び上記実験 1 における電極 a 1 につ  
いて密着性を評価する実験を行った。ピッカース圧子押し込み試験機を  
用い、微結晶シリコン薄膜に対して 1 k g の荷重をかけ、総数 1 0 0 個  
25 中において剥離が発生した数を測定し、剥離の発生率を求めた。結果を  
表 5 に示す。

また、電極 a 5 及び a 6 を用い、上記実験 1 と同様にして電池 A 5 及び A 6 を作製し、これについて充放電サイクル寿命特性を実験 1 と同様にして評価した。評価結果を表 5 に示す。なお、表 5 においては、電池 A 1 の結果を併せて示している。

5

表 5

電池（電極）	前処理	密着性 （剝離発生率）	50サイクル目 の容量維持率
A 5（a 5）	プラズマ処理	7 %	9 1 %
A 6（a 6）	イオン照射	6 %	9 2 %
A 1（a 1）	な し	2 4 %	8 5 %

表 5 に示す結果から明らかなように、プラズマ処理またはイオン処理による前処理を行った電極においては、シリコン薄膜の銅箔に対する密着性が良好である。また、前処理を行った電極 a 5 及び a 6 を用いた電池 A 5 及び A 6 は、前処理を行っていない電極 a 1 を用いた電池 A 1 に比べ、充放電サイクル特性が向上している。これは、シリコン薄膜の銅箔に対する密着性が向上し、充放電の際における負極活物質の銅箔からの剝離がさらに抑制されたためと推測される。

なお、上記の実験では、銅箔として圧延銅箔を用いているが、表面粗さ R a の大きい銅箔である電解銅箔についても同様の前処理の効果が得られることを確認している。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、充放電容量が高く、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池とすることができる電極材料を製造することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 基板上に非結晶シリコン薄膜を堆積させ、該非結晶シリコン薄膜を活物質として用いることを特徴とするリチウム電池用電極材料の製造方法。
- 5 2. 気相からシリコン原子を含む原料ガスまたはシリコン原子を含む原料パウダーを供給して基板上に非結晶シリコン薄膜を堆積させ、該非結晶シリコン薄膜を活物質として用いることを特徴とするリチウム電池用電極材料の製造方法。
- 10 3. 前記原料ガスまたは前記原料パウダーとともに水素ガスを供給し、非結晶シリコン薄膜を堆積することを特徴とする請求項 2 に記載のリチウム電池用電極材料の製造方法。
4. 前記非結晶シリコン薄膜の堆積方法が、CVD法、スパッタリング法、溶射法、または真空蒸着法である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極材料の製造方法。
- 15 5. 密閉されたチャンバー内の気圧を 1 P a 以下の高真空中に排気した後、S i H結合を有する原料ガスをキャリアガスである水素ガスにより前記チャンバー内に導入し、高周波により励起されたグロー放電により前記原料ガスを分解して基板上に非結晶シリコン薄膜を堆積させ、該非結晶シリコン薄膜を活物質として用いることを特徴とするリチウム電池用電極材料の製造方法。
- 20 6. 前記非結晶シリコン薄膜が水素を含むことを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極材料の製造方法。
7. 密閉されたチェンバー内の気圧を 1 P a 以下の高真空中に排気した後、アルゴン (A r) ガスを前記チェンバー内に導入し、高周波により励起されたグロー放電により、シリコン (S i) ターゲットをスパッタ
- 25

リングし、基板上に非結晶シリコン薄膜を堆積させ、該非結晶シリコン薄膜を活物質として用いることを特徴とするリチウム電池用電極材料の製造方法。

5 8. 密閉されたチャンバー内の気圧を1 Pa以下の高真空中に排気した後、シリコン(Si)ターゲットを電子ビームにより熔融し、蒸発させて、基板上に非結晶シリコン薄膜を堆積させ、該非結晶シリコン薄膜を活物質として用いることを特徴とするリチウム電池用電極材料の製造方法。

9. 前記基板が、加熱された基板であることを特徴とする請求項7または10 8に記載のリチウム電池用電極材料の製造方法。

10. 基板上に非結晶シリコン薄膜を堆積させる前に、基板表面に対してプラズマ照射またはイオン照射による前処理を施すことを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載のリチウム電池用電極材料の製造方法。

15 11. 前記プラズマ照射が水素プラズマ照射またはアルゴンプラズマ照射であり、前記イオン照射が水素イオン照射またはアルゴンイオン照射である請求項10に記載のリチウム電池用電極材料の製造方法。

12. 前記非結晶シリコン薄膜が微結晶シリコン薄膜であることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載のリチウム電池用電極材料の製造方法。  
20

13. 前記電極材料がリチウム電池用負極材料であることを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載のリチウム電池用電極材料の製造方法。

14. 前記電極材料がリチウム二次電池用負極材料であることを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載のリチウム電池用電極材料の製造方法。  
25

15. 請求項 1 ～ 14 のいずれか 1 項に記載の前記基板が集電体であることを特徴とするリチウム電池用電極の製造方法。
16. 前記集電体の上に、密着性を高めるための中間層を形成した後、該中間層の上に前記非結晶シリコン薄膜を形成することを特徴とする請求項 15 に記載のリチウム電池用電極の製造方法。
17. 気相から原料を供給して薄膜を形成する方法を用いて、集電体上にリチウムと合金化する活物質からなる活物質薄膜を堆積させることを特徴とするリチウム電池用電極の製造方法。
18. 前記薄膜形成方法が、CVD 法、スパッタリング法、溶射法、  
10 または真空蒸着法であることを特徴とする請求項 17 に記載のリチウム電池用電極の製造方法。
19. 前記活物質薄膜が、リチウムと化合物もしくは固溶体を形成する周期律表 IIB 族、IIIB 族、IVB 族及びVB 族の元素、並びに周期律表 4 周期、5 周期及び 6 周期の遷移金属元素の酸化物及び硫化物から選  
15 ばれる少なくとも 1 種の材料から構成されていることを特徴とする請求項 17 または 18 に記載のリチウム電池用電極の製造方法。
20. 前記元素が、炭素、シリコン、ゲルマニウム、錫、鉛、アルミニウム、インジウム、亜鉛、カドミウム、ビスマス、及び水銀から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 19 に記載のリチウム電池用電極の製造方法。  
20
21. 前記活物質薄膜が、非結晶薄膜であることを特徴とする請求項 17 ～ 20 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極の製造方法。
22. 前記活物質薄膜が、非結晶シリコン薄膜であることを特徴とする請求項 17 ～ 20 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極の製造方法。  
25
23. 前記非結晶シリコン薄膜が微結晶シリコン薄膜であることを特

徴とする請求項 22 に記載のリチウム電池用電極の製造方法。

24. 前記活物質薄膜が、非結晶ゲルマニウム薄膜、微結晶ゲルマニウム薄膜、非晶質ゲルマニウム薄膜、非結晶シリコンゲルマニウム合金薄膜、微結晶シリコンゲルマニウム合金薄膜、または非晶質シリコンゲルマニウム合金薄膜であることを特徴とする請求項 17～20 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極の製造方法。

25. 集電体上に活物質薄膜を堆積させる前に、集電体表面に対してプラズマ照射またはイオン照射による前処理を施すことを特徴とする請求項 17～24 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極の製造方法。

26. 前記プラズマ照射が水素プラズマ照射またはアルゴンプラズマ照射であり、前記イオン照射が水素イオン照射またはアルゴンイオン照射であることを特徴とする請求項 25 に記載のリチウム電池用電極の製造方法。

27. 前記活物質薄膜が、その厚み方向に組成の傾斜構造を有することを特徴とする請求項 17～26 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極の製造方法

28. 前記組成の傾斜構造が、前記活物質薄膜の堆積と同時に形成されることを特徴とする請求項 27 に記載のリチウム電池用電極の製造方法。

29. 前記組成の傾斜構造が、前記活物質薄膜中に拡散した前記集電体成分の含有量の変化による傾斜構造であることを特徴とする請求項 27 または 28 に記載のリチウム電池用電極の製造方法。

30. 前記集電体の上に、密着性を高めるための中間層を形成した後、該中間層の上に前記活物質薄膜を形成することを特徴とする請求項 17～28 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極の製造方法

- 3 1. 気相から原料を供給して薄膜を形成する方法を用いて、前記中間層を形成することを特徴とする請求項 3 0 に記載のリチウム電池用電極の製造方法。
- 3 2. 前記組成の傾斜構造が、前記活物質薄膜中に拡散した前記中間層の成分の含有量の変化による傾斜構造であることを特徴とする請求項 3 0 または 3 1 に記載のリチウム電池用電極の製造方法。
- 3 3. 前記集電体が、銅、鉄、ニッケル、ステンレス、モリブデン、タングステン、タンタルまたは炭素から形成されている請求項 1 5 ～ 3 2 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極の製造方法。
- 10 3 4. 前記集電体の厚みが  $50\ \mu\text{m}$  以下である請求項 1 5 ～ 3 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極の製造方法。
- 3 5. 前記集電体の表面に微細な凹凸が形成されている請求項 1 5 ～ 3 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極の製造方法。
- 3 6. 前記集電体の表面粗さ  $R_a$  が  $0.01 \sim 1\ \mu\text{m}$  である請求項 3 5 に記載のリチウム電池用電極の製造方法。
- 15 3 7. 前記電極がリチウム電池用負極であることを特徴とする請求項 1 5 ～ 3 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極の製造方法。
- 3 8. 前記電極がリチウム二次電池用負極であることを特徴とする請求項 1 5 ～ 3 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極の製造方法。
- 20 3 9. 請求項 1 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載の電極材料または請求項 1 5 ～ 3 6 のいずれか 1 項に記載の電極を、負極材料または負極として用い、リチウム電池を製造することを特徴とするリチウム電池の製造方法。
- 4 0. 請求項 1 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載の電極材料または請求項 1 5 ～ 3 6 のいずれか 1 項に記載の電極を、負極材料または負極として用い、リチウム二次電池を製造することを特徴とするリチウム二次電池



の製造方法。

- 4 1. 結晶領域と、前記結晶領域と同種の材料または異なる材料からなる非晶質領域とから実質的に構成され、かつリチウムを吸蔵・放出する薄膜を基板上に堆積させ、該薄膜を活物質として用いることを特徴とするリチウム電池用電極材料の製造方法。

4 2. 気相から前記薄膜の構成原子を含む原料ガスまたは前記薄膜の構成原子を含む原料パウダーを供給して基板上に前記薄膜を堆積させ、該薄膜を活物質として用いることを特徴とする請求項 4 1 に記載のリチウム電池用電極材料の製造方法。

- 10 4 3. 前記原料ガスまたは前記原料パウダーとともに水素ガスを供給し、前記薄膜を堆積することを特徴とする請求項 4 1 または 4 2 に記載のリチウム電池用電極材料の製造方法。

- 4 4. 前記薄膜の堆積方法が、CVD 法、スパッタリング法、溶射法、または真空蒸着法である請求項 4 1 ～ 4 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極材料の製造方法。
- 15

4 5. 前記薄膜において、前記結晶領域のまわりに前記非晶質領域が配置していることを特徴とする請求項 4 1 ～ 4 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極材料の製造方法。

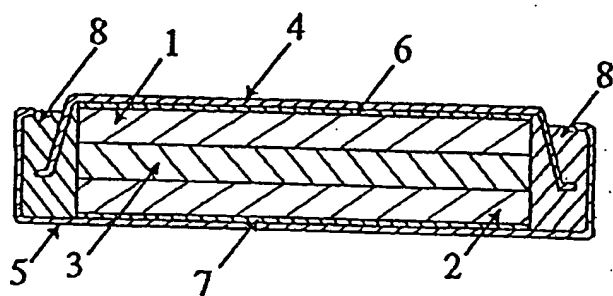
- 4 6. 前記薄膜において、前記結晶領域が微小な結晶粒から構成されていることを特徴とする請求項 4 1 ～ 4 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極材料の製造方法。
- 20

- 4 7. 前記薄膜において、前記結晶領域及び／または前記非晶質領域が、リチウムと化合物もしくは固溶体を形成する周期律表 IIB 族、IIIB 族、IVB 族及び VB 族の元素、並びに周期律表 4 周期、5 周期及び 6 周期の遷移金属元素の酸化物及び硫化物から選ばれる少なくとも 1 種の材料から構成されていることを特徴とする請求項 4 1 ～ 4 6 のいずれか
- 25

- 1 項に記載のリチウム電池用電極材料の製造方法。
- 4 8. 前記元素が、炭素、シリコン、ゲルマニウム、錫、鉛、アルミニウム、インジウム、亜鉛、カドミウム、ビスマス、及び水銀から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項4 7に記載のリチウム電池用電極材料の製造方法。
- 5 4 9. 前記元素がシリコン及び／またはゲルマニウムであることを特徴とする請求項4 7に記載のリチウム電池用電極材料の製造方法。
- 5 0. 前記非晶質領域が水素を含むことを特徴とする請求項4 1～4 9のいずれか1項に記載のリチウム電池用電極材料の製造方法。
- 10 5 1. 基板上に薄膜を堆積させる前に、基板表面に対してプラズマ照射またはイオン照射による前処理を施すことを特徴とする請求項4 1～5 0のいずれか1項に記載のリチウム電池用電極材料の製造方法。
- 5 2. 前記プラズマ照射が水素プラズマ照射またはアルゴンプラズマ照射であり、前記イオン照射が水素イオン照射またはアルゴンイオン照射である請求項5 1に記載のリチウム電池用電極材料の製造方法。
- 15 5 3. 前記電極材料がリチウム電池用負極材料であることを特徴とする請求項4 1～5 2のいずれか1項に記載のリチウム電池用電極材料の製造方法。
- 5 4. 前記電極材料がリチウム二次電池用負極材料であることを特徴とする請求項4 1～5 2のいずれか1項に記載のリチウム電池用電極材料の製造方法。
- 20 5 5. 請求項4 1～5 2のいずれか1項に記載の前記基板が集電体であることを特徴とするリチウム電池用電極の製造方法。
- 5 6. 前記集電体が、銅、鉄、ニッケル、ステンレス、モリブデン、タングステン、タンタルまたは炭素から形成されている請求項5 5に記載のリチウム電池用電極の製造方法。
- 25

57. 前記集電体の厚みが  $50\ \mu\text{m}$  以下である請求項 55 または 56 に記載のリチウム電池用電極の製造方法。
58. 前記集電体の表面に微細な凹凸が形成されている請求項 55 ～ 57 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極の製造方法。
59. 前記集電体の表面粗さ  $R_a$  が  $0.01 \sim 1\ \mu\text{m}$  である請求項 58 に記載のリチウム電池用電極の製造方法。
60. 前記集電体の上に、密着性を高めるための中間層を形成した後、該中間層の上に前記薄膜を形成することを特徴とする請求項 55 ～ 59 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極の製造方法。
61. 前記電極がリチウム電池用負極であることを特徴とする請求項 55 ～ 60 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極の製造方法。
62. 前記電極がリチウム二次電池用負極であることを特徴とする請求項 55 ～ 60 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極の製造方法。
63. 請求項 41 ～ 54 のいずれか 1 項に記載の電極材料または請求項 55 ～ 60 のいずれか 1 項に記載の電極を、負極材料または負極として用い、リチウム電池を製造することを特徴とするリチウム電池の製造方法。
64. 請求項 41 ～ 54 のいずれか 1 項に記載の電極材料または請求項 55 ～ 60 のいずれか 1 項に記載の電極を、負極材料または負極として用い、リチウム二次電池を製造することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

図 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07299

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M 4/02, 4/04, 4/38, 4/48, 4/58, 10/40, C23C14/02, 14/14, 16/02, 16/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M 4/02, 4/04, 4/38, 4/48, 4/58, 10/40, C23C14/02, 14/14, 16/02, 16/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX	JP, 2000-12089, A (Kao Corporation), 14 January, 2000 (14.01.00), Claims 1 to 4; Par. Nos. 0006 to 0016, etc. (Family: none)	1-4, 12-15, 17-24, 27, 29, 33, 34, 37-42, 44, 46-49, 53-57 , 61-64
EX	JP, 2000-100429, A (Canon Inc.), 07 April, 2000 (07.04.00), Claims 1 to 16; Par. Nos. 0025 to 0035, 0045, etc. (Family: none)	17-20, 27, 28, 30 -34, 37-40
X	JP, 11-233116, A (Canon Inc.), 27 August, 1999 (27.08.99), Claims 1 to 41; Par. Nos. 0012 to 0027, 0033, 0038, 0042, 0043, 0056 to 0061, example, etc. (Family: none)	1-4, 12-15, 17-2 4, 33, 34, 37-42, 44, 46-49 53-57, 61-64
Y	JP, 9-213339, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 August, 1997 (15.08.97), Claims 1 to 7; Par. Nos. 0009, 0015 to 0037, etc.	5-11, 16, 25-32, 35, 36, 43, 50-52 , 58-60
A	(Family: none)	45

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 December, 2000 (12.12.00)Date of mailing of the international search report  
26 December, 2000 (26.12.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07299

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 855752, A (CANON KABUSHIKI KAISHA), 29 July, 1998 (29.07.98), Claims 1-135; page 7, lines 20-34; page 8, lines 13-28; page 10, line 49 to page 11, line 3, section of "FORMATION OF ELECTRODE MATERIAL LAYER"	1-4, 12-15, 17-2 4, 33-35, 37-42, 44, 46-49 58, 61-64 5-11, 16, 25-
Y	(& JP, 11-242954, A, Claims 1 to 135; Par. Nos. 0030 to 0036, 0058 to 0115, etc.	32, 36, 43, 59-60 45
A	& CA, 2228095, A & CN, 1194472, A & KR, 98070935, A)	
X	JP, 7-307152, A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 21 November, 1995 (21.11.95), Claims 1 to 11; Par. No. 0012, etc. (Family: none)	17-20, 27, 28, 30-34, 37-40 21-26, 29, 35, 36
Y		
X	JP, 7-302588, A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 14 November, 1995 (14.11.95), Claims 1 to 11; Par. No. 0012, etc. (Family: none)	17-20, 27, 28, 30-34, 37-40 21-26, 29, 35, 36
Y		
Y	JP, 4-137525, A (Agency of Industrial Science and Technology), 12 May, 1992 (12.05.92), Claim 1; Par. No. 0005; example, etc. (Family: none)	5, 6, 10, 11, 25, 26, 43, 50-52
Y	JP, 61-34931, A (Canon Inc.), 19 February, 1986 (19.02.86), Claims 1 to 5; example, etc. (Family: none)	5, 6, 10, 11, 25, 26, 43, 50-52
Y	JP, 5-308051, A (THE JAPAN STEEL WORKS, LTD.), 19 November, 1993 (19.11.93), Claims 1, 2; Par. Nos. 0013, 0014; example, etc. (Family: none)	7, 9
Y	JP, 59-16535, A (Konishiroku Photo Ind. Co., Ltd.), 27 January, 1984 (27.01.84), Claims 1 to 17; example, etc. (Family: none)	8, 9
Y	JP, 11-135130, A (Mitsubishi Aluminum Co., Ltd.), 21 May, 1999 (21.05.99), Claims 1 to 3, 5, 6; Par. Nos. 0003 to 0007, 0021 to 0026, etc. (Family: none)	35, 36, 58, 59
Y	US, 5631100, A, (Akira Yoshino, et. al.), 20 May, 1997 (20.05.97) Claim 1, column 5, line 24 to column 6, line 17 (& JP, 5-226004, A, Claims 1 to 8; Par. Nos. 0029 to 0033, etc. & WO, 9306628, A & EP, 603397, A & CN, 1092208, A)	35, 36, 58, 59

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> HO1M 4/02, 4/04, 4/38, 4/48, 4/58, 10/40, C23C14/02, 14/14, 16/02, 16/24

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> HO1M 4/02, 4/04, 4/38, 4/48, 4/58, 10/40, C23C14/02, 14/14, 16/02, 16/24

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案登録公報	1996-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E X	JP, 2000-12089, A, (花王株式会社)、14. 1月. 2000 (14. 01. 00) 請求項 1-4、段落0006-0016など (ファミリーなし)	1-4, 12-15, 17-24, 27, 29, 33, 34, 37-42, 44, 46-49, 53-57, 61-64
E X	JP, 2000-100429, A, (キャノン株式会社)、7. 4月. 2000 (07. 04. 00) 請求項 1-16、段落0025-0035, 0045 など (ファミリーなし)	17-20, 27, 28, 30-34, 37-40

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 12. 00

国際調査報告の発送日

26.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JJP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司



4 X

9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-233116, A, (キヤノン株式会社)、27. 8月. 1999 (27. 08. 99) 請求項 1 - 4 1、段落0012-0027、0033, 0038, 0042, 0043, 0056-0061 実施例など (ファミリーなし)	1-4, 12-15, 17 -24, 33, 34, 37 -42, 44, 46-49 53-57, 61-64
Y	JP, 9-213339, A, (富士写真フイルム株式会社)、15. 8月. 1997 (15. 08. 97) 請求項 1 - 7、段落0009, 0015-0037など (ファミリーなし)	5-11, 16, 25-3 2, 35, 36, 43, 5 0-52, 58-60
A		45
X	EP, 855752, A, (CANON KABUSHIKI KAISHA), 29. Jul. 1998 (29. 07. 98) claimes1-135, page7, line20-34, page8, line13-28, page10, line49 -page11, line3, section of "FORMATION OF ELECTRODE MATERIAL LA YER"	1-4, 12-15, 17 -24, 33-35, 37 -42, 44, 46-49 58, 61-64
Y	( & JP, 11-242954, A, 請求項1-135, 段落0030-0036, 0058-0115など & CA, 2228095, A & CN, 1194472, A & KR, 98070935, A)	5-11, 16, 25- 32, 36, 43, 59- 60
A		45
X	JP, 7-307152, A, (三菱電線工業株式会社)、21. 11月1995 (21. 11. 95) 請求項 1 - 1 1、段落0012など (ファミリーなし)	17-20, 27, 28, 30-34, 37-40
Y		21-26, 29, 35, 36
X	JP, 7-302588, A, (三菱電線工業株式会社)、14. 11月1995 (14. 11. 95) 請求項 1 - 1 1、段落0012など (ファミリーなし)	17-20, 27, 28, 30-34, 37-40
Y		21-26, 29, 35, 36
Y	JP, 4-137525, A, (工業技術院長)、12. 5月. 1992 (12. 05. 92) 請求項 1、段落0005、実施例など (ファミリーなし)	5, 6, 10, 11, 25 26, 43, 50-52
Y	JP, 61-34931, A, (キヤノン株式会社)、19. 2月. 1986 (19. 02. 86) 特許請求の範囲第 1 項 - 第 5 項、実施例など (ファミリーなし)	5, 6, 10, 11, 25 26, 43, 50-52
Y	JP, 5-308051, A, (株式会社日本製鋼所)、19. 11月. 1993 (19. 11. 93) 請求項 1, 2、段落0013, 0014、実施例など (ファミリーなし)	7, 9
Y	JP, 59-16535, A, (小西六写真工業株式会社)、27. 1月. 1984 (27. 01. 84) 特許請求の範囲第 1 項 - 第 1 7 項、実施例など (ファミリーなし)	8, 9
Y	JP, 11-135130, A, (三菱アルミニウム株式会社)、21. 5月. 1999 (21. 05. 99) 請求項 1 - 3, 5, 6、段落0003-0007, 0021-0026など (ファミリーなし)	35, 36, 58, 59



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US, 5631100, A, (Akira Yoshino, et. al), 20. May. 1997 (20. 05. 97) claim 1, column5, line24-column6, line17 ( & JP, 5-226004, A, 請求項1-8、段落0029-0033など & WO, 9306628, A & EP, 603397, A & CN, 1092208, A )	35, 36, 58, 59